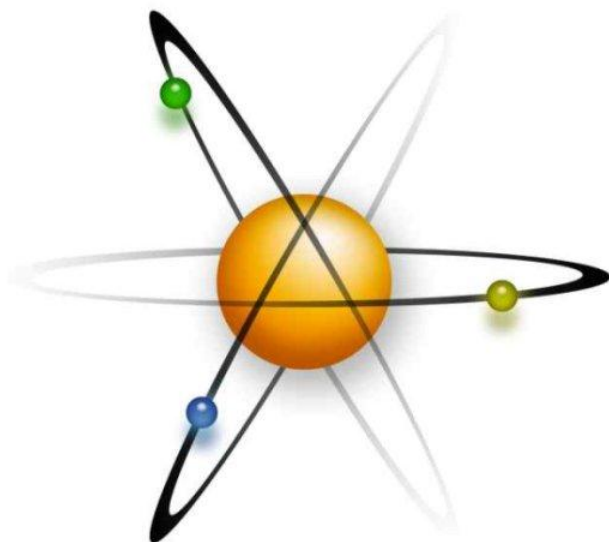


ОРБИТАЛИ и СВЯЗИ

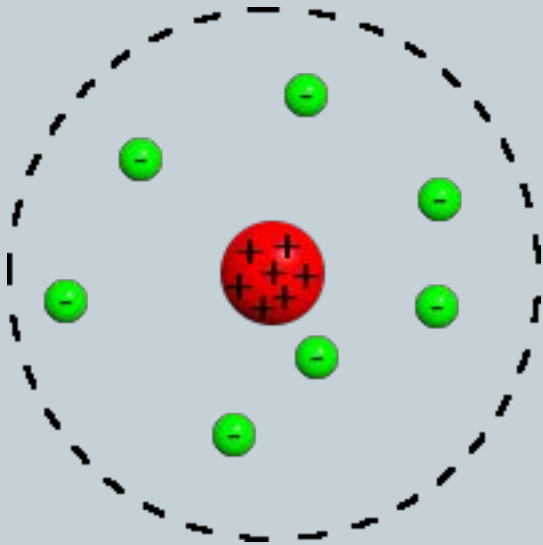
Лекция №2



Строение атома

(планетарная модель, Резерфорд, 1911)

2



- 99,9 % массы атома и его положительный заряд сосредоточены в ядре.
- Электроны (отрицательно заряженные частицы) движутся вокруг ядра, как планеты в солнечной системе.

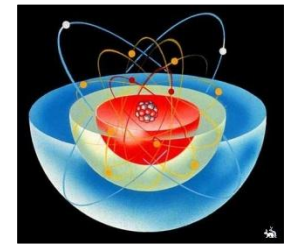
Движение электрона в атоме нельзя описать законами классической механики!!!



Необходимо применять законы квантово – волновой механики!!!

Строение атома

(Современные представления)



3

- **Атом** – сложная электромагнитная система, включающая элементарные частицы:

частица	обозначение	масса, кг	заряд
Протон	p	$1,67 \cdot 10^{-27}$	+
Нейтрон	n	$1,67 \cdot 10^{-27}$	0
Электрон	e	$9,3 \cdot 10^{-31}$	-

Атомная орбиталь (АО)

4

- **АО** - это часть атомного пространства, где вероятность пребывания электрона $> 90\%$.

Характеристики атомной орбитали:

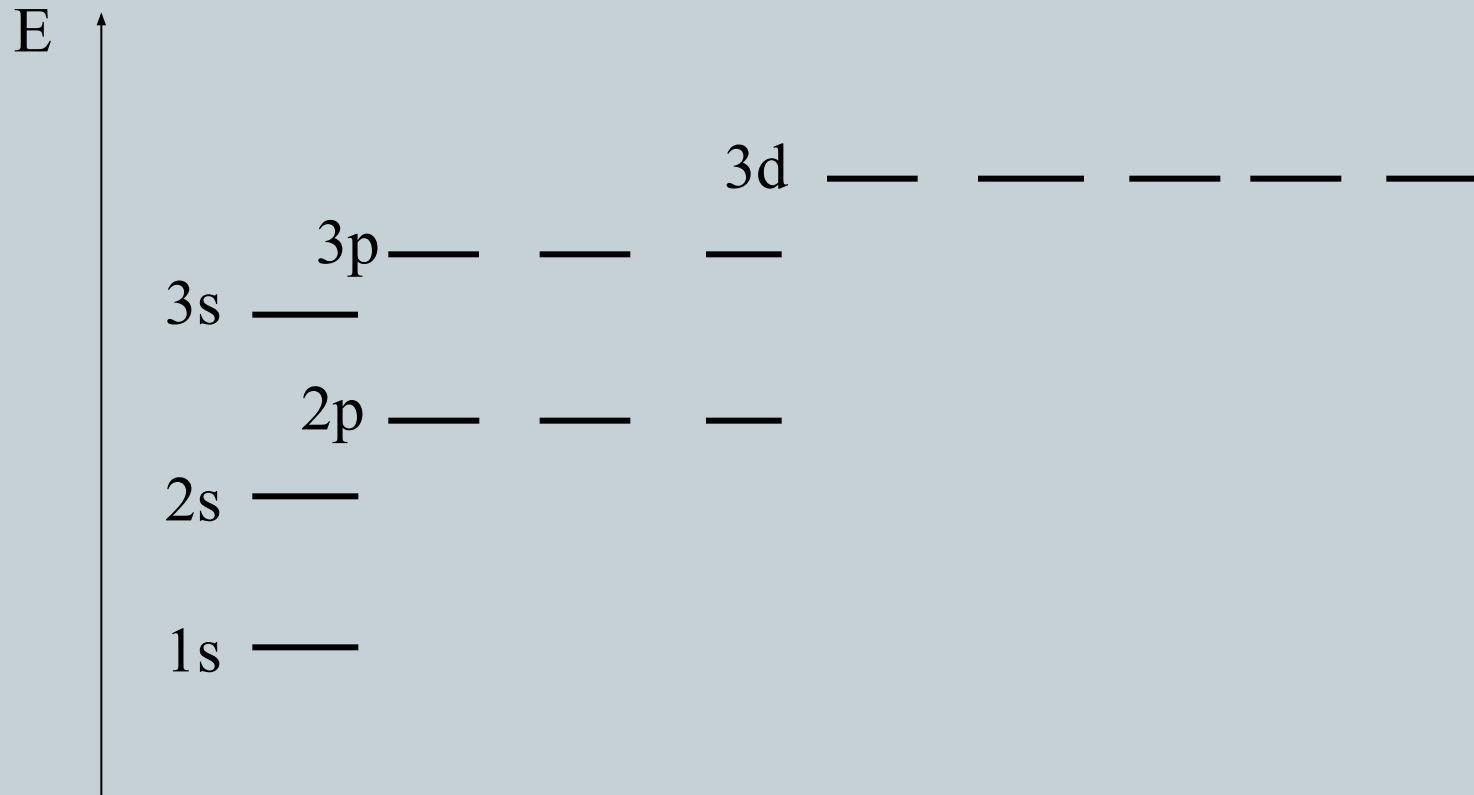
- **Размер**
- **Форма**
- **Направление в пространстве**
(задаются с помощью трёх квантовых чисел: главного (n), орбитального (l) и магнитного (m))

Квантовые числа

Вид	Название	Что характеризует?	Как характеризует?	Примеры	
n	Главное квантовое число	Удаленность АО от ядра (размеры АО)	С помощью ряда целых чисел: 1, 2, 3, ..., n	1	2
ℓ	Орбитальное квантовое число	Форму орбитали	С помощью ряда целых чисел: 0, 1, 2, ..., $n-1$, для каждого n	0 (s) шар	0, 1 (s) (p) шар гантель
m	Магнитное квантовое число	Направление орбитали в пространстве	С помощью ряда целых чисел: - ℓ , ..., 0, ... + ℓ для каждого ℓ	0 нет направлений	-1, 0, +1 три направления

Энергия орбиталей

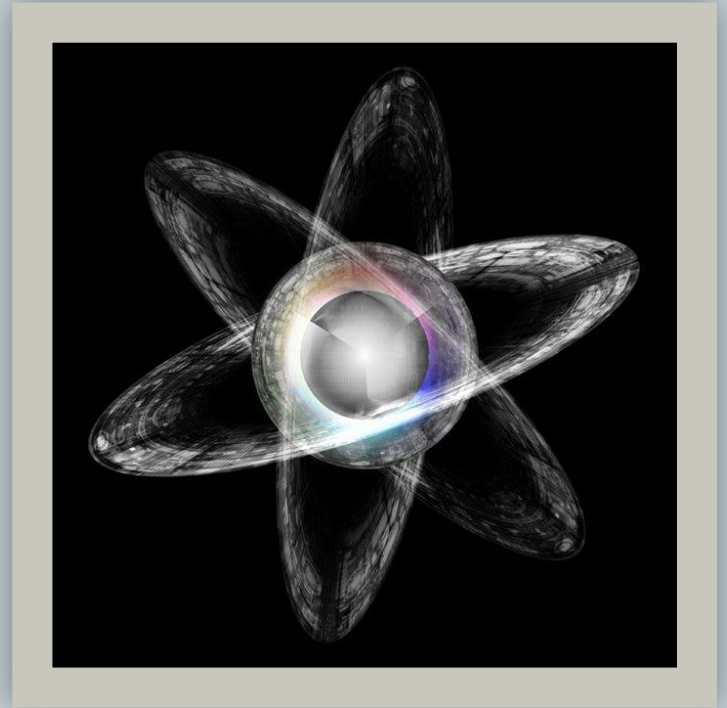
6



Принципы заселения орбиталей электронами

7

- Принцип наименьшей энергии (правило Клечковского)
- Принцип Паули
- Правило Гунда



Принцип наименьшей энергии

(правило Клечковского)

8

- Электроны заселяют орбитали так, чтобы их общая энергия была минимальной.
- **Общая энергия электрона** отражается суммой двух квантовых чисел: $n + \ell$.

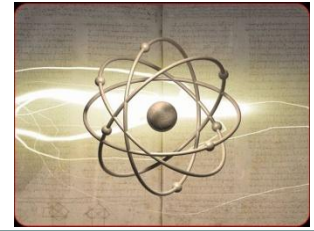
В соответствии с этой суммой орбитали можно расположить в ряд по возрастанию энергии:

$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d$

1 2 3 3 4 4 5 5 5 6

Если сумма двух квантовых чисел одинакова, то предпочтение при заселении электронами отдается меньшему главному квантовому числу.

Валентные электроны



9

- **Валентные электроны** – это электроны внешнего уровня и незавершенного предвнешнего подуровня → они определяют химические свойства соединений (участвуют в образовании химических связей)
- **Число валентных электронов** показывается **номером группы** в периодической системе элементов (ПСЭ) Менделеева.

Конфигурации валентных электронов атома

определяются положением элемента в таблице Менделеева.

- При этом используются:
 - номер периода – количество энергетических уровней.
 - номер группы – число электронов на внешнем энергетическом уровне.
 - принадлежность к семейству (s, p, d, f-элемент) – определяется по тому энергетическому подуровню, который заполняется последним.

Каждое семейство

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

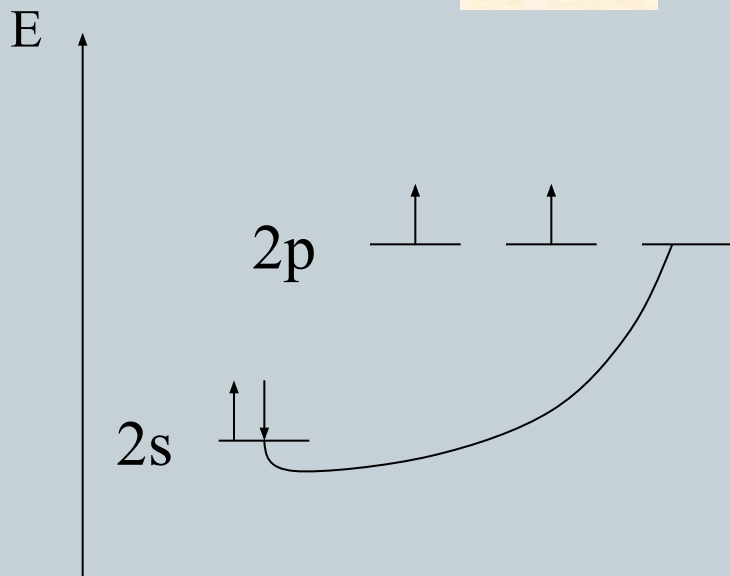
ПЕРИОДЫ	ГРУППЫ	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII		
I	1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
II	2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
III	3	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
IV	4	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
V	5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
VI	6	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
VII	7	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
VIII	8	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
IX	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
X	10	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
ВЫСШИЕ ОКСИДЫ		R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇	RO ₄						
ЛЕТУЧИЕ ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ					RH ₄	RH ₃	H ₂ R	HR							
ЛАНТАНОИДЫ*		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
АКТИНОИДЫ**		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

p-элемент, IV-группа

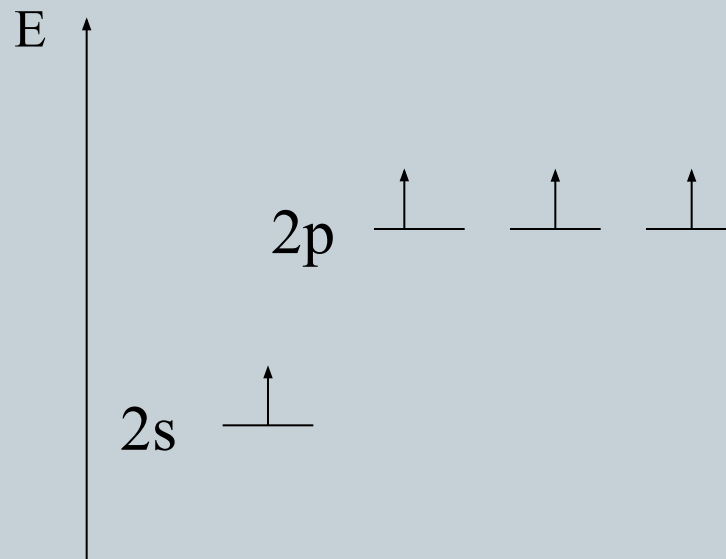
11

Примеры: C — $2s^2 2p^2$

n = 2



Основное состояние C



Возбужденное состояние C*

Вот почему углерод четырехвалентен, а не двухвалентен.

p-элемент, V-группа

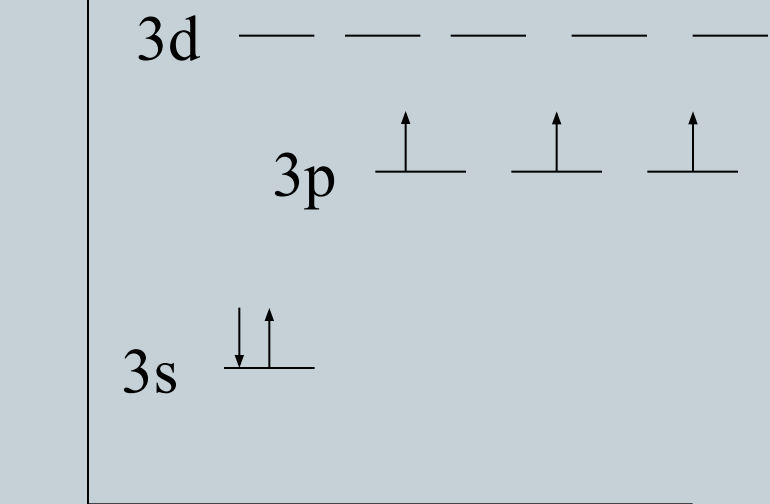
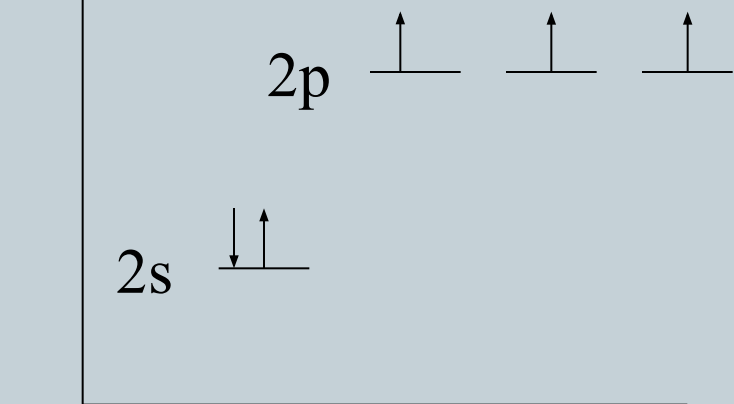
12

p-элемент, V-группа



E n = 2

E n = 3



Азот трехвалентен,
либо
четырековалентен,
но не пятивалентен

Фосфор трехвалентен,
либо пятивалентен (при
распаривании электронов в
состоянии возбуждения)

Химическая связь

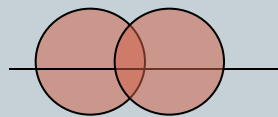
13

- **ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ** - это электростатическое взаимодействие между атомами с участием валентных электронов, сопровождаемое выделением энергии от 20 до 1000 кДж/моль.
- **КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ** – это химическая связь, образованная за счет обобществления электронов связываемых атомов.

Ковалентные связи σ - и π -типа

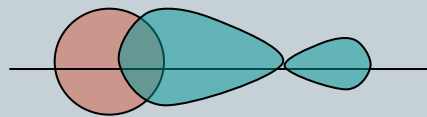
14

- В зависимости от способа и симметрии перекрывания АО ковалентные связи бывают двух основных типов: σ и π .
- **σ -Связь** – одинарная ковалентная связь, образованная при перекрывании АО по прямой (оси), соединяющей ядра двух связываемых атомов с максимумом перекрывания на этой прямой.



S – S

H – H

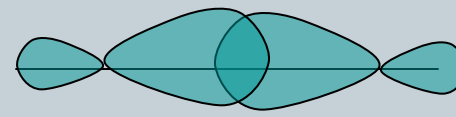


S – σ

H – C

H – N

H – O



σ – σ

C – C

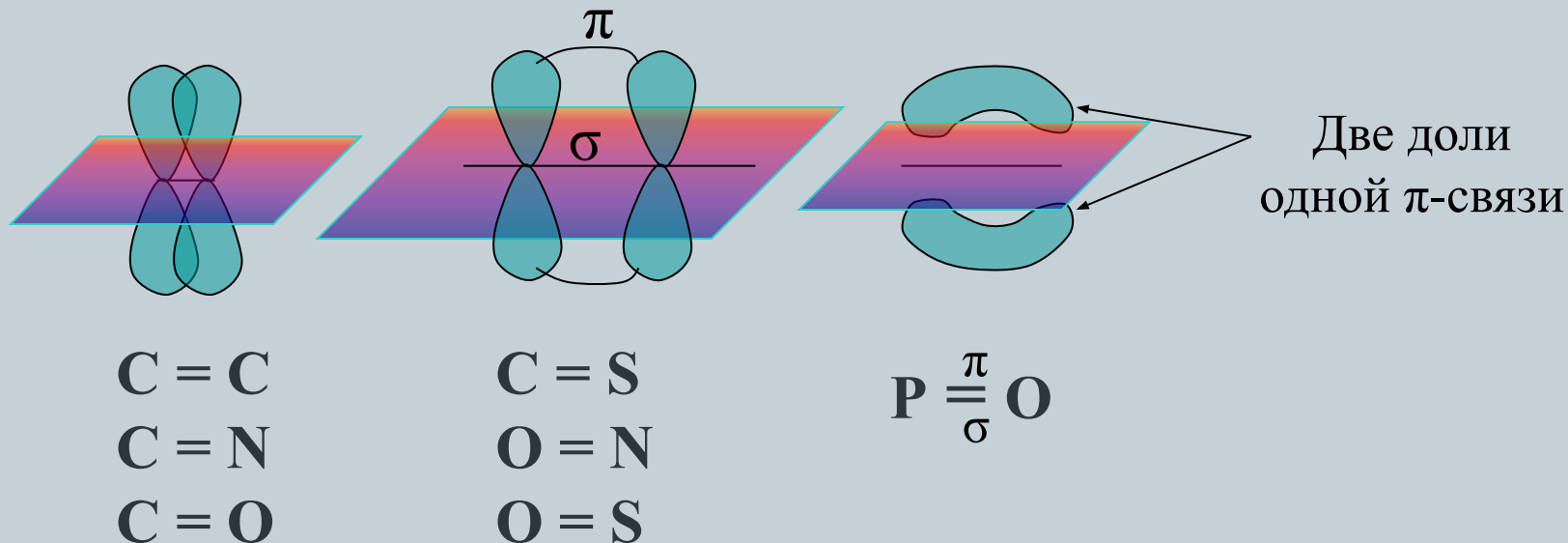
C – N

C – O

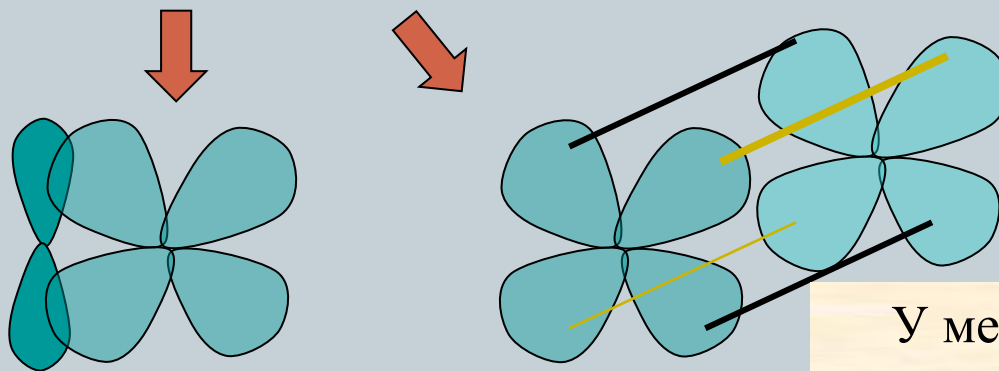
образование π -связи

15

- **π -Связь** – связь, образованная при боковом перекрывании негибризованных p – АО с максимумом перекрывания по обе стороны от прямой, соединяющей ядра атомов.



Встречается и другой тип **л-связи** – с боковым перекрыванием орбиталей **$p - d$; $d - d$** :



В группах $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$,
 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{S}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$,
 В КОМПЛЕКСНЫХ
 соединениях

У металлов d-элементов,
 В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Свойства ковалентной связи

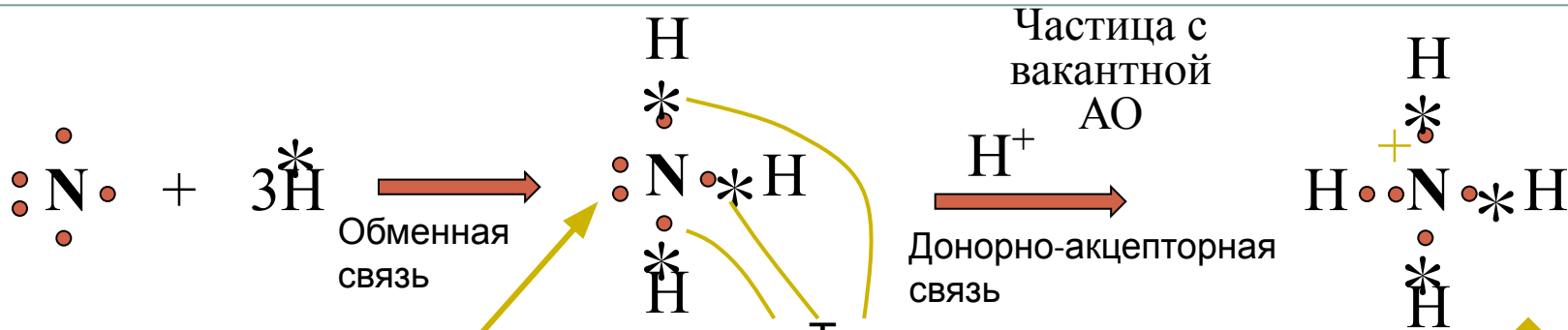
17

- ❖ **ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ** – это энергия, выделяющаяся при образовании связи или необходимая для разрыва связи.
- ❖ **ДЛИНА СВЯЗИ** – это расстояние между центрами связанных атомов.
- ❖ **ПОЛЯРНОСТЬ СВЯЗИ** обусловлена неравномерным распределением электронной плотности. Причина полярности – различия в электроотрицательности связанных атомов.
(Электроотрицательность – это способность атома в молекуле оттягивать на себя электроны связи).
- ❖ **ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ** - смещение общих электронных пар под действием внешних полей, в т.ч. и других молекул).

Донорно – акцепторные и другие типы связей

18

- **Донорно – акцепторная** (координационная) связь – это ковалентная связь, образующаяся за счет пары электронов одного из партнеров по связи.
- **Ионная связь** возникает между двумя противоположно заряженными частицами – ионами. В ней участвуют обычно металл и неметалл.
- **Водородная связь** – это связь с помощью водорода между двумя ЭО-атомами. Один является донором водорода (хотя и не отпускает его), а другой ЭО-атом является акцептором водорода



Донорно-акцепторный механизм образования связи

Неподеленная пара электронов

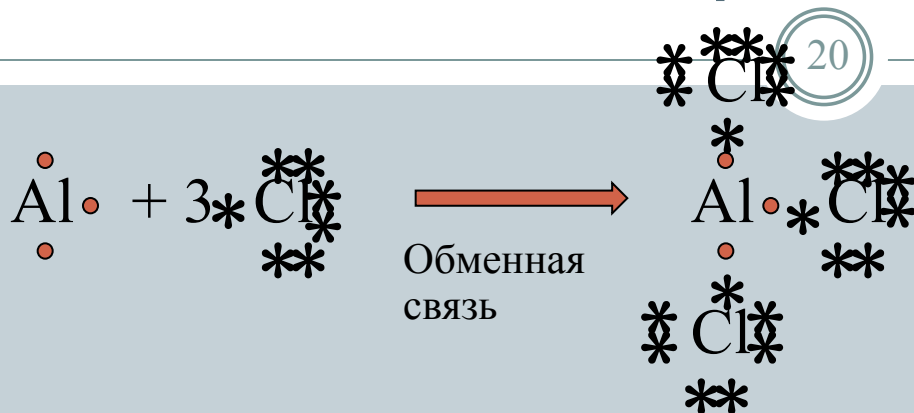
Три поделенных пары электронов или три ковалентных связи обменного типа

Все 4 электронных пары - поделенные и образуют 4 ковалентных связи, одна из которых донорно-акцепторная. На донорный атом N в этом соединении формально приходится 4e⁻ вместо 5-ти в изолированном атоме. Поэтому атом N здесь получает формальный положительный заряд (+1) хватка

Формальный заряд атома N в молекуле NH₃ равен 0, так как на азот здесь приходится 5e⁻, что совпадает с числом валентных электронов в изолированном атоме.

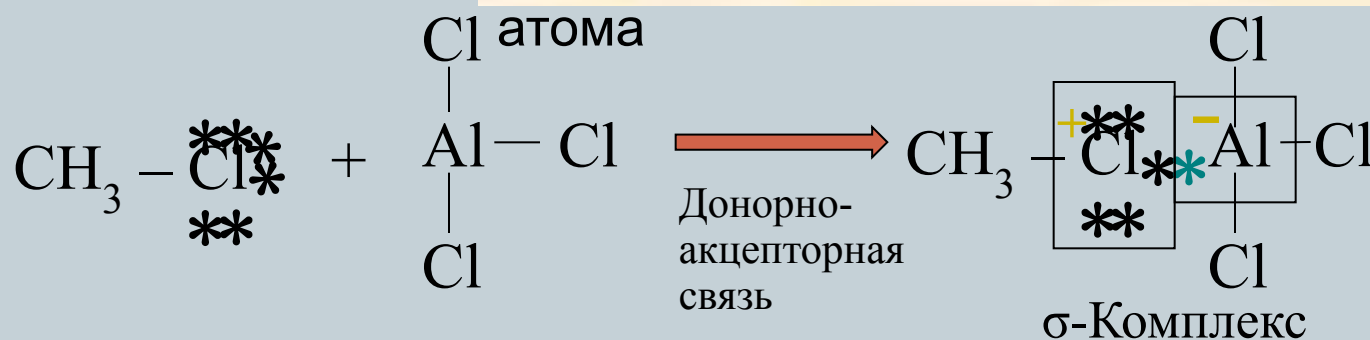
Формальный заряд атома H во всех соединениях равен нулю, так как на водород приходится 1e⁻, как и в изолированном атоме

пример



Формальный заряд атома Al в молекуле AlCl_3 равен **0**, так как **число электронов у него формально сохранилось равным 3**, как и было у изолированного атома

Формальный заряд атома Cl в молекуле AlCl_3 равен также **0**, так как и **его число электронов тоже сохранилось – 7**, как и у изолированного



Формальный заряд атома Cl в σ -компл. равен **+1 (6 e⁻)**

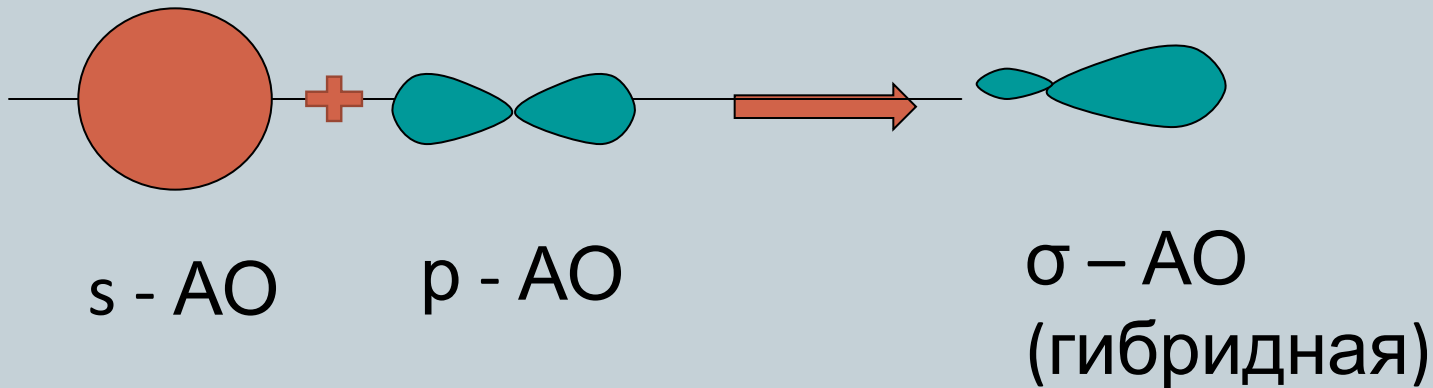
Формальный заряд атома Al в σ -комплексе равен **-1**, так как здесь на атом алюминия приходится один лишний электрон («чужой»): **4 e⁻**

ВМЕСТО **3**.

Гибридизация АО

21

- **Гибридизация** – это смешивание АО разной формы, а значит и энергии (в пределах валентного уровня) и образование одинаковых по форме, а значит и энергии АО.
При смешивании чистых s -АО и p -АО образуются гибридные АО:



ТИПЫ ГИБРИДИЗАЦИИ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Гибридизация	Формула	Структура σ -скелета
sp	$1s + 1p = 2 sp$ (2 σ -АО)	Линейная
sp^2	$1s + 2p = 3 sp^2$ (3 σ -АО)	Плоская
sp^3	$1s + 3p = 4 sp^3$ (4 σ -АО)	Тетраэдрическая
sp^3d^2	$1s + 3p + 2d = 6 sp^3d^2$ (6 σ -АО)	Октаэдрическая
d^2sp	$2d + 1s + 1p = 4 d^2sp$ (4 σ -АО)	Плоский квадрат

Рис. Энергетическая схема гибридизации АО элементов второго периода (В, С, N, O, F)

23

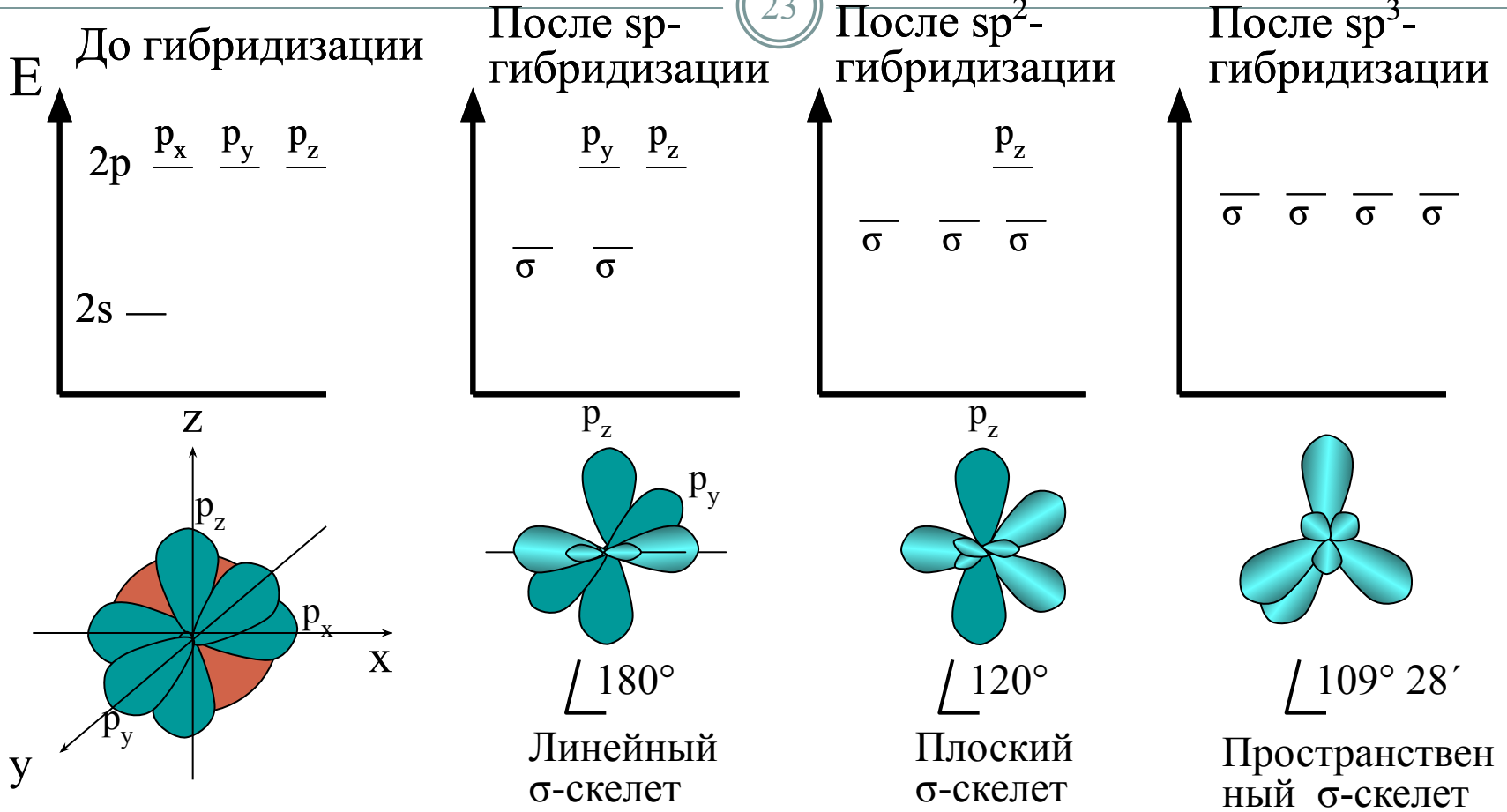
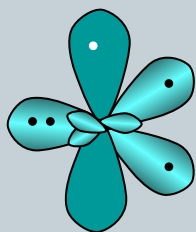


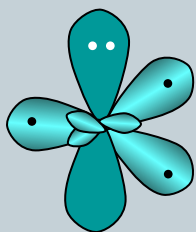
Рис. Конфигурационная схема разных гибридных состояний атома в сравнении с негибридным состоянием

Примеры

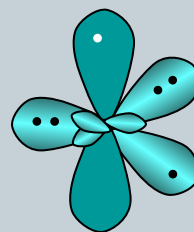
24



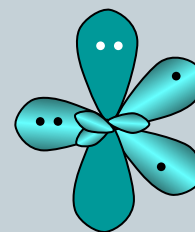
N_{sp^2}



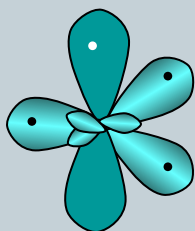
$N^*_{sp^2}$



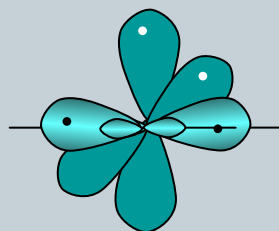
O_{sp^2}



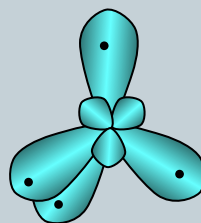
$O^*_{sp^2}$



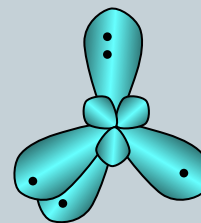
$C^*_{sp^2}$



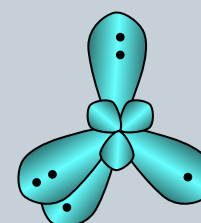
C^*_{sp}



$C^*_{sp^3}$



N_{sp^3}



O_{sp^3}

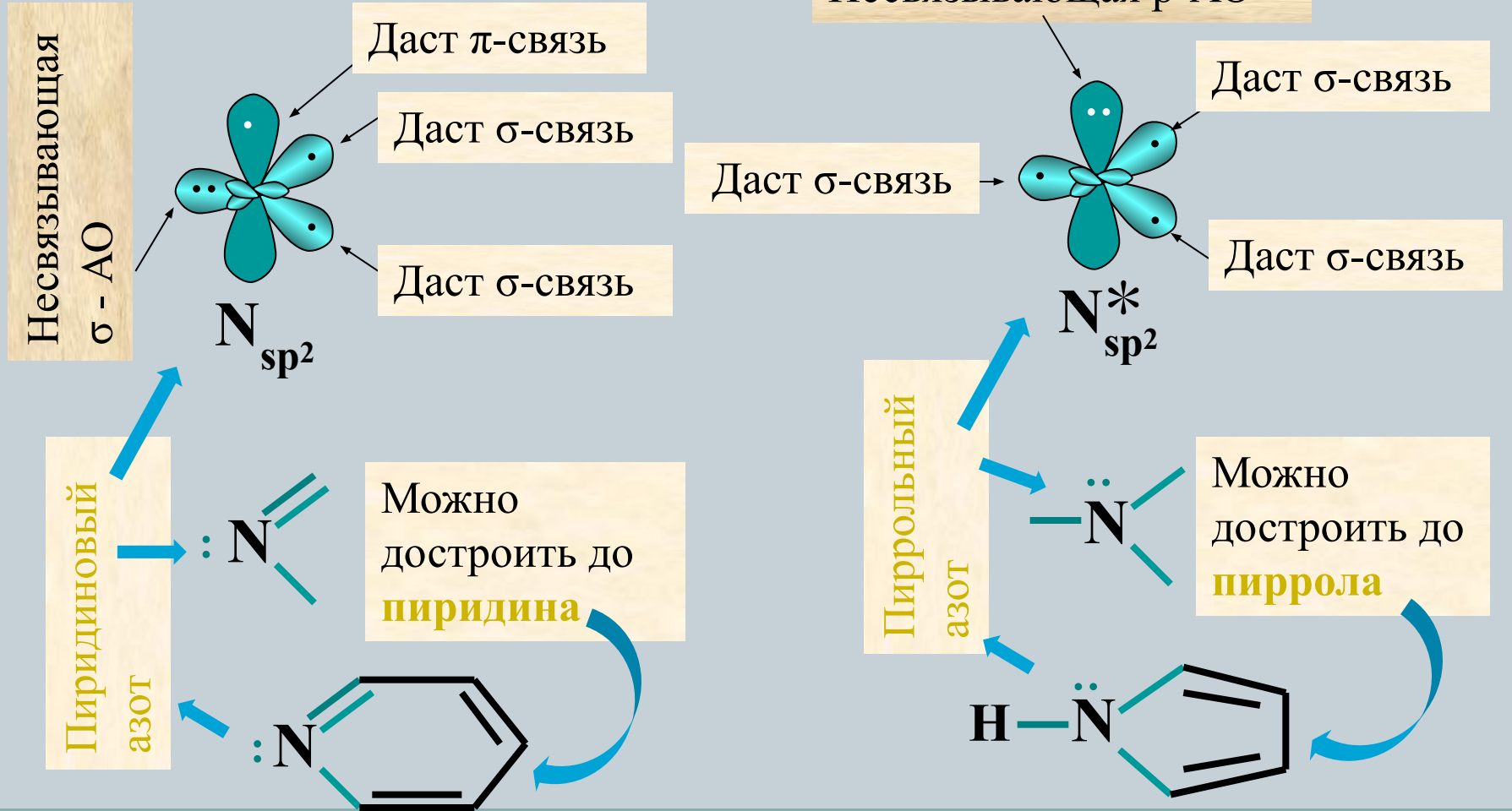
Принципы формирования молекул:

25

- 1) **Одноэлектронные σ -АО** идут на образование **обменных σ -связей**;
- 2) **Одноэлектронные p -АО** идут на образование **обменных π -связей**;
- ❖ **Двухэлектронные σ - и p -АО** не идут на образование обычных (обменных) ковалентных связей и являются несвязывающими, но при определенных условиях могут образовать связь:
 - а) При наличии H^+ **двухэлектронные σ -АО** пойдут на образование **донорно-акцепторных ковалентных связей** с этими частицами;
 - б) При наличии у соседнего атома π -связи **двухэлектронные p -АО** войдут в **сопряжение** с этой связью и **будут участвовать в образовании делокализованной π -связи**.

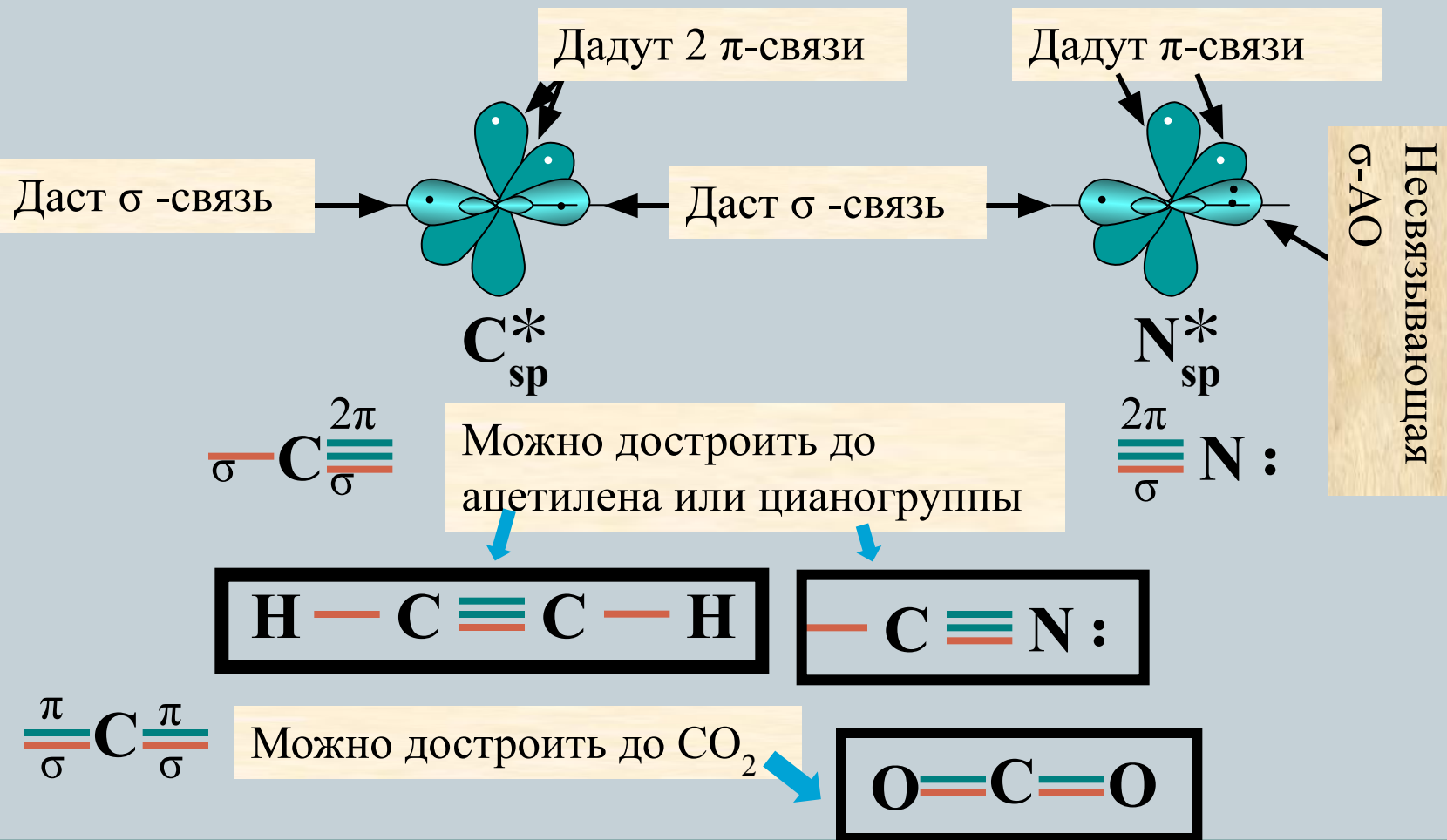
атомы N_{sp^2} и $N_{sp^2}^*$

26



Прогноз структуры молекул

27



Определение типа гибридизации

28

● Гибридизация определяется по правилу Тернея:

◆ Считают **число объектов** вокруг атома.

- 4 объекта - sp^3 -гибридизация.

- 3 объекта - sp^2 -гибридизация.

- 2 объекта - sp -гибридизация.

Объекты атома:

1) Число соседних атомов (партнёров)

2) Число свободных электронных пар

◆ Электронная пара является **свободной**, если она удовлетворяет хотя бы *одному из двух критериев*:

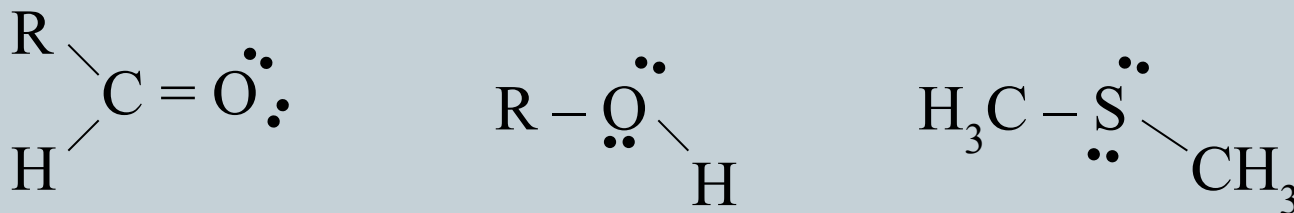
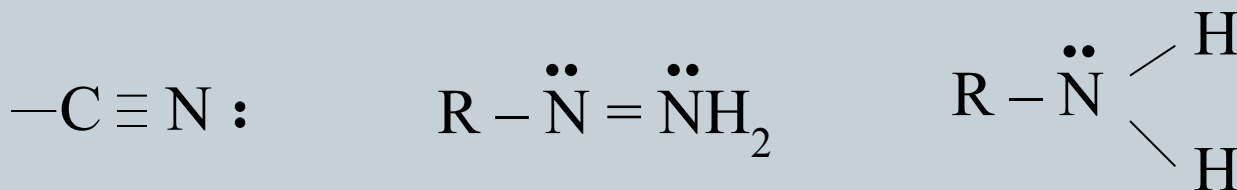
1. Её *атом имеет кратную связь* с «партнером»

2. Ни её *атом*, ни его «партнер» *не имеют кратной связи*.

Примеры атомов со свободными электронными парами

29

- Свободные электронные пары атомов азота, кислорода, серы (будут находиться на σ -АО)

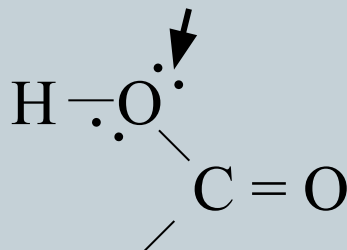
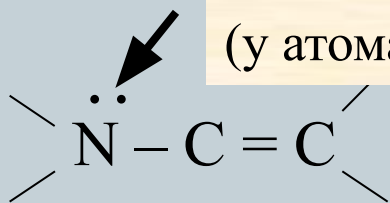


Атомы с несвободными электронными парами

30

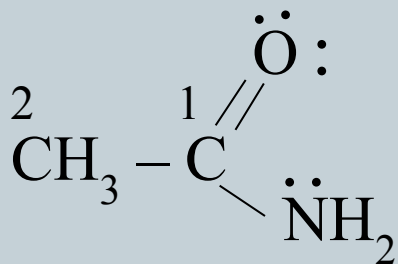
- имеющаяся у атома **электронная пара не является свободной и будет участвовать в сопряжении с «партнером», находясь на p-АО.**

Не свободная электронная пара, так как рядом (у атома-партнера) есть двойная связь



Оценка типа гибридизации по правилу Тернея

31

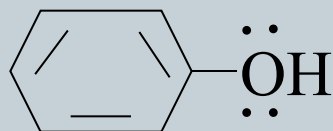


C₁ - (3 партнера + 0 своб.ē-пар = 3 объекта) → sp²

C₂ - (4 партнера + 0 своб.ē-пар = 4 объекта) → sp³

N - (3 партнера + 0 своб.ē-пар = 3 объекта) → sp²

O - (1 партнер + 2 своб.ē-пары = 3 объекта) → sp²

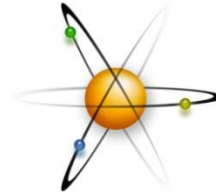


O - (2 партнера + 1 своб.ē-пара = 3 объекта) → sp²



O - (2 партнера + 2 своб.ē-пары = 4 объекта) → sp³

Основные выводы



32

- По положению элементов в таблице Менделеева можно узнать электронные конфигурации внешнего валентного уровня.
- На основе гибридизации атомных орбиталей, способа распределения электронов на них и понятия σ - и π -связей можно предсказать структуру молекул.